

ПІДВИЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННОГО СИЛУМІНУ АК12М2МГН НАНОМОДИФІКУВАННЯМ

Мітяєв О. А.	д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри композиційних матеріалів, хімії та технологій Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: mityaev@zp.edu.ua;</i>
Волчок І. П.	д-р техн. наук, професор, професор кафедри композиційних матеріалів, хімії та технологій Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: volchok@zp.edu.ua;</i>
Фролов Р. О.	старший викладач кафедри деталей машин і підйомно-транспортних механізмів Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: frolovra@i.ua;</i>
Повзло В. М.	старший викладач кафедри композиційних матеріалів, хімії та технологій Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: pan431@ukr.net;</i>
Петрашов О. С.	старший викладач кафедри композиційних матеріалів, хімії та технологій Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: 04rauchen11@gmail.com</i>

Вступ та аналіз публікацій

Завдяки своїм фізичним, хімічним та механічним властивостям алюміній та його сплави за обсягами виробництва посягають друге місце після сплавів на основі заліза (сталей та чавунів). Зараз в світовій промисловості знаходять використання дві групи алюмінієвих сплавів: первинні та вторинні. Завдяки складній технології виробництва первинний алюміній характеризується високою собівартістю та якістю, вторинний – низькою ціною шихтових матеріалів (спрацьовані деталі, брак та відходи виробництва) та невисокими механічними властивостями внаслідок попадання в шихту різних домішок, в першу чергу, заліза, водню, цинку, свинцю та ін. Аналіз літературних даних та досвід авторів статті свідчить, що найбільш ефективними та технологічними методами підвищення якості вторинних алюмінієвих сплавів слід визнати процеси рафінування та модифікування рідкого металу. Більшість відомих модифікаторів представляють собою набір мікропорошків різних хімічних елементів і сполук. До їх переліку слід віднести модифікувальний комплекс МК-1 [1] для обробки вторинних силумінів. До його складу увійшли: SiC, K₂TiF₆, S, Na₂CO₃, BaCO₃, KBF₄. Розробляючи склад модифікувального комплексу, його автори виходили з наступних міркувань.

Відомо, що сірка позитивно впливає на алюмінієві сплави, забезпечуючи зміну форми залізовмісних фаз з пластинчастої на компактну, близьку до рівновісної або у вигляді китайських ієрогліфів. При цьому зменшуються розміри інтерметалідів і підвищується рівномірність їх розташування в об'ємі металу. Виділення сірки у вигляді газоподібних продуктів ефективно рафінують сплав від неметалевих включень і розчинених газів за адсорбційно-флотаційним механізмом.

Для зниження швидкості окислення і сублімації сірки до складу модифікувального комплексу включені Na₂CO₃ та BaCO₃. Дисоціація у розплаві цих з'єднань з виділенням вуглекислого газу CO₂ сприяє підвищенню рівня рафінування, а також забезпечує високі показники рідинноплинності, що, в свою чергу, покращує якість оформлення виробів та підвищує вихід придатного литва. Включення до складу модифікувального комплексу гексафтортитаната калію K₂TiF₆, схильного до дисоціації, підвищує ефективність модифікування дендритів α-твердого розчину на основі алюмінію та призводить до зменшення їх розмірів. Наявність атомарного титану сприяє утворенню додаткових центрів кристалізації у вигляді тугоплавких дрібнодисперсних інтерметалідів TiAl₃. Присутність дисперсного карбиду кремнію SiC забезпечує збільшення кількості центрів кристалізації. Це сприяє створенню великої кількості рівновісних комірок α-твердого розчину на основі алюмінію. Наявність в складі тетрафторбората калію KBF₄ спільно з карбонатом натрію Na₂CO₃ забезпечує утворення на поверхні розплаву захисної плівки, що сприяє абсорбції шлакових включень і одночасному видаленню із сплаву водню.

Промислові випробування підтвердили ефективність і технологічність модифікувального комплексу МК-1, компоненти якого можна віднести до мікропорошків. В зв'язку з цим заслуговують уваги результати досліджень Н. С. Калініної зі співавторами [2] в котрих доведено, що зменшення розмірів частинок SiC модифікатора з 100 мкм до 75...100 нм призвело до зростання граничної міцності сплаву АК9ч з 115 до 260 МПа. В роботах [3, 4] доведена доцільність використання вуглецевих наноматеріалів (фулеренів і нанотрубок) в якості модифікаторів сплавів на основі алюмінію і заліза.

Мета та задачі досліджень

Метою роботи було вивчення комплексного впливу на структуру та механічні властивості сплаву АЛ25 (АК12М2МгН) модифікувального комплексу МК-1 [1] і фулеренової черні, котра на 100 % складалася із сажистого вуглецю і мала розміри частинок 40...50 нм [5] та вирішення задачі підвищення якості сплавів.

Матеріали та методика досліджень

Сплав АК12М2МгН (АЛ25) відноситься до поршневих сплавів з високою жароміцністю при 300 °С, гарними фізико-механічними та технологічними властивостями. Сплав широко застосовується для виробництва поршнів сучасних важконавантажених двигунів. При виробництві сплаву допускається використовувати вторинну сировину, що має велике значення для народного господарства.

Сплав АК12М2МгН було виплавлено зі 100 % звороту виробництва в електричній печі опору в футерованому графітом чавунному тиглі. Хімічний склад сплаву відповідав вимогам ДСТУ 2839-94: 12,4 %Si; 2,6 %Cu; 0,8...1,1 %Ni; 0,65 %Fe; 0,05...0,06 % Ti; 0,48 %Mn, 0,03% Cr; 0,015 % Zn. Було виплавлено 4 плавки наведеного хімічного складу. Розплавлення шихти та нагрів рідкого металу до температури 720...730 °С виконували під покривним флюсом (33 мас. % KCl, 67 мас. % NaCl) в кількості 2 % від маси металу. Метал плавки № 1 було оброблено тільки флюсом, плавки № 2 – флюсом і комплексним модифікатором МК-1, плавки № 3 – флюсом та порошковою сумішшю МК-1 і фулеренової черні, плавки № 4 – флюсом, МК-1 та пресованою під тиском 850МПа сумішшю порошкового алюмінію А85 і фулеренової черні в пропорції 5 : 1.

Для рівномірного розподілу складових модифікаторів в рідкому металі використовували його перемішування протягом 5...7 хвилин. Зразки для випробувань виготовляли відповідно до вимог ДСТУ 2839-94 (ГОСТ 1583-93).

Термічну обробку зразків для металографічного аналізу та механічних випробувань виконували за режимом Т1 (старіння 210 °С, 6 годин). Металографічний аналіз виконували за допомогою оптичного мікроскопу «Sigeta MM 700».

Результати досліджень та їх обговорення

Результати визначення механічних властивостей сплавів, що отримані за різними технологічними варіантами, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Вплив рафінування та модифікування на механічні властивості сплаву АК12М2МгН при 20 та 300 °С

Варіанти	Рафінувально-захисний флюс, %	Модифікувальний комплекс МК-1, мас. %	Фулеренова суміш, мас.%	20 °С			300 °С	
				σ_B , МПа	δ , %	HRB	σ_B , МПа	δ , %
1	2,0	-	-	154,3	0,4	950	97,0	1,5
2	2,0	0,1	-	192,2	0,8	1070	117,0	2,6
3	2,0	0,1	1,0	212,2	0,6	1120	123,2	2,4
4	2,0	0,1	1,0	224,0	0,5	1280	128,1	2,3

За даними металографічного аналізу структура плавки 1 являла собою евтектику (α - твердий розчин на основі Al+Si) з включеннями несприятливої морфології світло-сірого кольору – інтерметалідами Al_3SiFe (рис. 1а). Відомо, що ці включення мають видовжену пластинчасту форму, відіграють роль активних концентраторів напружень та призводять до різкого зниження механічних властивостей.

Після обробки сплаву модифікувальним комплексом МК-1 (варіант 2 за табл. 1) відбулася трансформація фази Al_3SiFe в інтерметаліди $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ компактної форми (рис. 1б). Це призвело до підвищення міцності сплаву на ~25 %, пластичності в 2 рази і твердості на 12,6 %. Також тенденція підвищення міцності і пластичності спостерігалася і при температурі 300 °С (див. табл. 1).

Металографічний аналіз сплаву, що був отриманий за технологічним варіантом № 3, засвідчив нерівномірність розподілу частинок фулеренової черні (рис. 1в) внаслідок незадовільного змочування алюмінієм графіту. Значна частина фулеренової сажі в процесі перемішування впливала на поверхню розплаву, що призводило до низького коефіцієнту засвоєння модифікувальної присадки. Проте результати механічних випробувань засвідчили незначне підвищення міцності та твердості при 20 та 300 °С при незначному зниженні пластичності (див. табл. 1).

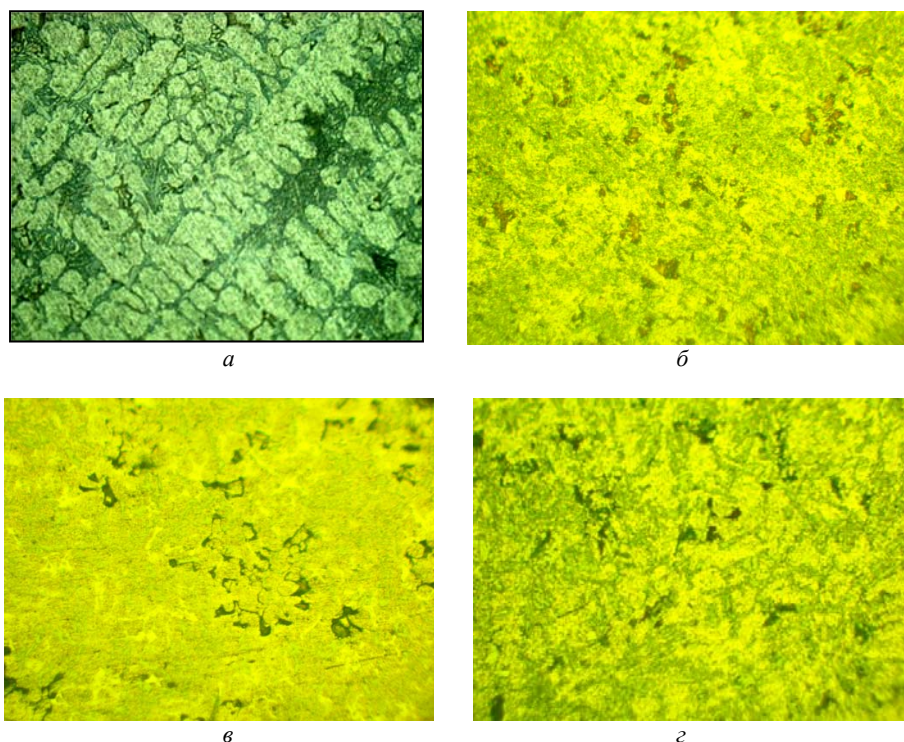


Рис. 1. Мікроструктура сплаву АК12М2МгН (× 400): а, б, в, г – варіанти №№ 1–4 за таблицею 1

Аналіз даних щодо підвищення міцності та твердості сплаву АК12М2МгН (АЛ 25) показує, що найбільш суттєве збільшення спостерігалось у сплаві, котрий було отримано за технологічним варіантом № 4 (див. табл. 1). Ця технологія у порівнянні з варіантом №1 забезпечила підвищення міцності на 45 % та 32 % при температурах 20 °С і 300 °С відповідно. Зростання твердості при температурі 20 °С становило майже 35 %. Вимірювання твердості при температурі 300 °С не проводили. Отримані результати добре узгоджуються з даними авторів [3, 6] та пояснюють механізм цього процесу. Г. В. Похмурською [6], а також М. О. Свидунівичем зі співавторами [3] показано, що в результаті взаємодії SiC та C з розплавом алюмінію в силумінах утворюється карбід алюмінію Al_4C_3 . У зв'язку з цим можливе припущення, що підвищення механічних властивостей силуміну АК12М2МгН, котрий одержано за варіантом № 4 (див. табл. 1) пов'язане з появою в розплаві нанодисперсних частинок Al_4C_3 в результаті взаємодії алюмінію з нанорозмірними частинками фулеренової суміші. У той же час, з точки зору підвищення пластичності, найкраще показав себе технологічний варіант № 2. Завдяки ньому досягнуто збільшення пластичності сплаву до 2-х разів при температурі 20 °С та у 1,7 рази при температурі 300 °С. Цей факт пояснюється високою ефективністю дії модифікувального комплексу МК-1 на вторинні алюмінієві сплави з надання їм глибокого ступеню рафінування, покращення і впорядкування структури.

З метою підтвердження явища утворення в сплаві нанодисперсного карбиду алюмінію Al_4C_3 , на растровому електронному мікроскопі РЕМ-1061 було досліджено структуру сплаву технологічного варіанту № 4 (рис. 1г). Об'єктом досліджень на металографічному шліфі були включення світло-сірого кольору та високої твердості (рис. 2). Результати досліджень показали, що в сплаві сформувалися частинки карбідної фази Al_4C_3 . Згідно з даними таблиці 2, відношення С:Al дорівнює близько 3:4. Це дозволяє зробити висновок, що підвищення механічних властивостей сплаву АК12М2МгН (варіант № 4), в деякій мірі, пов'язано з формуванням в ньому дрібнодисперсних включень Al_4C_3 в результаті взаємодії алюмінію з нанорозмірними частинками фулеренової суміші.

Таблиця 2 – Хімічний склад (ат.%) точки 1 в сплаві АЛ25 (див. рис. 2)

C	Al	Si	Mn	Cu	Fe	Ni	Сума
38,59	51,32	9,79	0,1	0,1	0,0	0,0	99,99

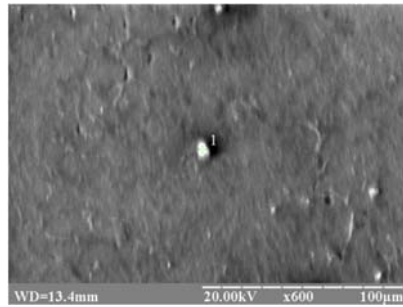


Рис. 2. Типова точка проведення РСМА

В роботах [7–9] досліджували вплив на механічні властивості алюмінієвих сплавів трьох типів вуглецевих матеріалів: фулеренів, фулеренової сажі та фулеренової черні. Автори не виявили принципових відзнак в позитивному впливі на структуру сплавів між високоцінними фулеренами та дешевою фулереновою чернею. Це, на їх думку, розширює перспективи вуглецевих наноматеріалів у формі фулеренової черні в промислових умовах.

Висновки

Результати досліджень засвідчили наступні факти.

1. Додатково підтверджено позитивний вплив модифікувального комплексу МК-1 [1] на рівень механічних властивостей вторинного поршневого сплаву АК12М2МгН (АЛ25) при температурах 20 і 300 °С.
2. Встановлено позитивний вплив фулеренової черні в якості наномодифікатора на механічні властивості сплаву АК12М2МгН (АЛ25) при кімнатній (20 °С) та робочих (300 °С) температурах. Надано аргументоване пояснення цьому явищу.
3. Встановлено факт низького рівня засвоєння фулеренової черні та наявності певних труднощів при її введенні до розплавів, що потребує подальшого вивчення та відпрацювання.
4. Відмічено, що спосіб введення фулеренової черні до розплаву, впливає на рівень механічних властивостей модифікованого сплаву.
5. Результати виконаних досліджень мають практичну цінність та розширюють можливості підвищення якості вторинних силумінів шляхом їх мікро- та наномодифікування.

Список літератури

1. Пат. 46094 Україна, МПК (2009) СС22С1/00. Модифікувальний комплекс для алюмінієвих сплавів / Лоза К. М., Мітяєв О. А., Волчок І. П. (Україна) ; заявник та патентовластик Запорізький нац. техн. ун-т. – № u200905914 ; заявл. 09.06.2009 ; опубл. 10.12.2009, Бюл. №23. – 4 с.
2. Структура, властивості та використання конструкційних наноматеріалів / Н. Є. Калініна, Г. М. Никифорчин, О. В. Калінін та ін. – Львів : Простір – М, 2017. – 304 с.
3. Наноккомпозит с гетерофазной структурой и включениями сверхтвердого углерода на основе железа и углеродных добавок различной дисперсности, полученный методом термобарической обработки / Свидуневич Н. А., Окатова Г. П., Куис Д. В. и др. // Литье и металлургия. – 2009. – № 3. – С. 139–146.
4. Окатова Г. П. Структура и свойства алюминий-медно-графитового сплава при микролегировании фуллереном С60 / Окатова Г.П., Свидуневич Н.А., Ласковнев А.П. // Сб. трудов Международной научно-технической конференции «Современные проблемы металловедения сплавов цветных металлов», посвященной 100-летию кафедры металловедения и цветных металлов МИСиС. – 2009. – С. 361–368.
5. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / Гусев А. И. – М. : Физматлит, 2009. – 416 с.
6. Похмурська Г.В. Формування структурної гетерогенності в металах при лазерній обробці та її вплив на основні експлуатаційні властивості : дис. ...доктора техн. наук: 05.02.01 / Похмурська Ганна Василівна. – Запоріжжя. – 2006. – 339 с.
7. Research on obtaining of composite materials based on aluminum matrix / D. Kuis, A. Volchko, A. Shegidevich, N. Svidunovich // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 51, 4, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria. 2016. – P. 427–436.
8. Волочко А.Т. Формирование структуры / Волочко А. Т., Шегидевич А. А., Куис Д. В. – 2014. – Т. 6. – № 2. – С. 2–13.
9. Cast Aluminium Composite Obtained by Ultrafine Carbon Raw Materials / Lezhnev S., Kuis D., Volochko A. and etc. // J. Material Sci Eng 4: 166, 2015.

Одержано 31.10.2022

IMPROVEMENT OF SECONDARY SILUMIN AK12M2MGH BY NANO-MODIFICATION

Mityaev O.	Dr. Sc., Professor, Head of the Department “Composite Materials, Chemistry and Technologies”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: mityaev@zp.edu.ua;</i>
Volchok I.	Dr. Sc., Professor, Professor of the Department “Composite Materials, Chemistry and Technologie”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: volchok@zp.edu.ua;</i>
Frolov R.	Senior lecturer of the of the Department “Parts of Machines and Lifting and Transport Mechanisms ”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: frolovra@i.ua;</i>
Povzlo V.	Senior lecturer of the of the Department “Composite Materials, Chemistry and Technologies”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: pan431@ukr.net;</i>
Petrashov O.	Senior lecturer of the of the Department “Composite Materials, Chemistry and Technologies”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: 04rauchen11@gmail.com</i>